

## Bibliographic Information

**Preparation of pyridine and thiazole compounds containing trifluoroacetyl group as insecticides.** Shiokawa, Kozo; Tsuboi, Shinichi; Morie, Koichi; Hatsutori, Yumi; Murata, Sakae; Shibuya, Katsuhiko; Hattori, Yumi. (Nihon Tokushu Noyaku Seizo K. K., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1991), 13 pp. CODEN: JKXXAF JP 03220176 A2 19910927 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 90-11947 19900123. CAN 116:128673 AN 1992:128673 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

## Patent Family Information

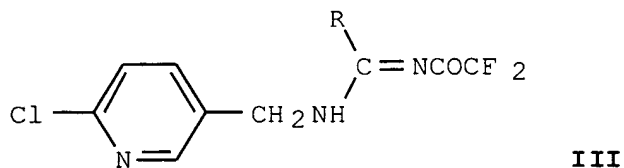
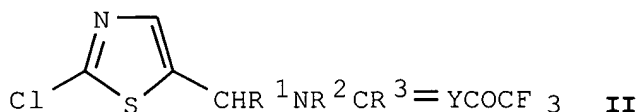
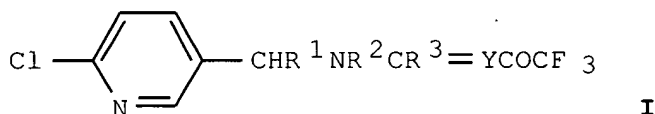
<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 03220176	A2	19910927	JP 1990-11947	19900123
JP 2867345	B2	19990308		

Priority Application

JP 1990-11947 19900123

## Abstract

The title compds. [I, II; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = H, Me; R<sub>3</sub> = NH<sub>2</sub>, MeNH, Me<sub>2</sub>N; Y = CH, N, C(COCF<sub>3</sub>)] are prepd. Heating a mixt. of 1.8 g thio ether III (R = MeS), aq. MeNH<sub>2</sub>, and EtOH with stirring at 50° gave 1.2 g guanidine deriv. III (R = MeNH), which killed 100% *Nephotettix cincticeps* at 1.6 ppm.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-220176

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)9月27日

C 07 D 213/61

A 01 N 43/40

43/78

C 07 D 277/32

1 0 1 C

A

7019-4C

8930-4H

8930-4H

7431-4C

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全13頁)

⑭ 発明の名称 殺虫性トリフルオロアセチル誘導体

⑮ 特 願 平2-11947

⑯ 出 願 平2(1990)1月23日

⑰ 発 明 者 塩 川 紘 三 神奈川県川崎市多摩区宿河原2-23-30

⑱ 発 明 者 坪 井 真 一 栃木県小山市中央町1-2-3

⑲ 発 明 者 盛 家 晃 一 栃木県小山市駅南町3-19-5

⑳ 発 明 者 服 部 ゆ み 茨城県結城市大字結城7994

㉑ 発 明 者 村 田 栄 栃木県小山市駅南町1-14-5

㉒ 発 明 者 渋谷 克彦 栃木県小山市若木町1-9-31

㉓ 出 願 人 日本特殊農薬製造株式会社 東京都中央区日本橋本町2丁目7番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂

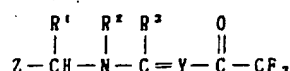
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

殺虫性トリフルオロアセチル誘導体

## 2. 特許請求の範囲

## 1) 式



式中、Zは、2-クロロ-5-チアゾリル基又は2-クロロ-5-ピリジル基を示し、

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、夫々、水素原子又はメチル基を示し、

R<sup>3</sup>は、アミノ基、メチルアミノ基又はジメチルアミノ基を示し、そして、

Yは、CH、N又は  $\begin{array}{c} C \\ | \\ O=C-CF_3 \end{array}$  を示す。

で表わされる化合物。

2) Zが、2-クロロ-5-ピリジル基を示し、

R<sup>1</sup>が水素原子を示し、

R<sup>2</sup>が、水素原子又はメチル基を示し、

R<sup>3</sup>が、メチルアミノ基を示し、そして、

Yが、CH、N又は  $\begin{array}{c} C \\ | \\ O=C-CF_3 \end{array}$  を示す請求項

1)記載の化合物。

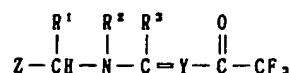
3) 1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-トリフルオロアセチルエチレン、

1-メチルアミノ-1-(N-メチル-N-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)アミノ)-2-トリフルオロアセチレン、

1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-トリフルオロアセチルグアニジン及び、

1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2,2-ビス(トリフルオロアセチル)エチレンから選ばれる請求項1)又は2)記載の化合物。

4) 式：



式中、Zは、2-クロロ-5-チアゾリル基又は2-クロロ-5-ピリジル基を示し、

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、夫々、水素原子又はメチル基を示し、

R<sup>3</sup> は、アミノ基、メチルアミノ基又はジメチルアミノ基を示し、そして、

Yは、CH、N又は  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{O}=\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$  を示す。

で表される化合物を有効成分として含有する殺虫剤。

### 3. 発明の詳細な説明

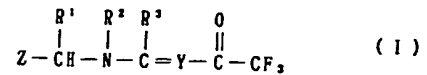
本願発明は、トリフルオロアセチル誘導体、その製法及び殺虫剤としての用途に関する。

本願出願日前公知のDE-A 3639877 (西ドイツ公開特許公報) には、殺虫、殺ダニ活性を有するヘテロアリルアルキル置換5又は6員ヘテロ環について記載されている。又、EP-302389 (欧州特許公開公報) には、殺虫、殺ダニ活性を有するα-不飽和アミン類について記載されている。

この度、本発明者等は、下記式 (I) のトリフ

ルオロアセチル誘導体を見出した。

式：



式中、Zは、2-クロロ-5-チアゾリル基又は2-クロロ-5-ピリジル基を示し、

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、夫々、水素原子又はメチル基を示し、

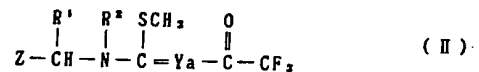
R<sup>3</sup> は、アミノ基、メチルアミノ基またはジメチルアミノ基を示し、そして、

Yは、CH、N又は  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{O}=\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$  を示す。

本発明化合物は、例えば、下記の方法により、合成できる。

製法 a)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{YがCH又はNを示す場合、} \\ \text{このときYをY}_a\text{とする。} \end{array} \right\}$

式：



式中、Z、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びY<sub>a</sub>は、前記と同じで表わされる化合物と、

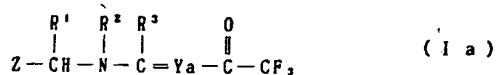
式：



式中、R<sup>3</sup> は、前記と同じ

で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする、

式



式中、Z、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及びY<sub>a</sub>は、前記と同じ、

で表わされる化合物の製造方法。

製法 b) (YがY<sub>a</sub>で表わされる場合)

式：



式中、R<sup>3</sup> 及びY<sub>a</sub>は、前記と同じ、

で表わされる化合物と

式：

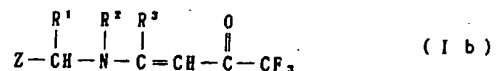


式中、Z、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は前記と同じ、

で表わされる化合物を反応させることを特徴とする前記式 (I a) で表わされる化合物の製造方法。

製法 c)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Yが} \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{O}=\text{C}-\text{CF}_3 \end{array} \text{を示す場合、} \end{array} \right\}$

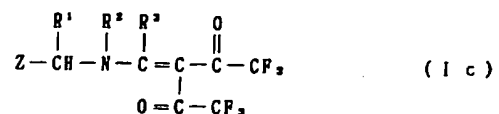
式：



式中、Z、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は前記と同じ

で表わされる化合物と無水トリフルオロ酢酸とを反応させることを特徴とする

式：



式中、Z、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は前記と同じ、  
で表わされる化合物の製造方法。

本発明式(1)のトリフルオロアセチル誘導体  
は強力な殺虫作用を示す。

本発明によれば、式(1)のトリフルオロアセチル誘導体は、EP-302389 にその一部が概念上包含されるが、該出願明細書中には本発明で開示される具体的化合物は一切記載されておらず、本発明式(1)は出願前公知の刊行物に未記載の新規化合物である。

そして、本発明式(1)のトリフルオロアセチル誘導体は、意外にも驚くべきことには、例えば、前記のEP-302389 に具体的に開示された化合物及び、本発明化合物以外の他の包括概念化合物と比較し、実質的に極めて卓越した殺虫作用を現わす。

本発明式(1)の化合物に於て、好ましくは、Zは、2-クロロ-5-ビリジル基を示し、R<sup>1</sup>は水素原子を示し、R<sup>2</sup>は、水素原子又はメチル基を示し、R<sup>3</sup>は、メチルアミノ基を示し、そし

て、Yは、CH、N又は  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{O}=\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$  を示す。

そして、本発明式(1)の化合物具体例としては、特に下記の化合物を挙げる事ができる。

1-(2-クロロ-5-ビリジルメチルアミノ)-  
1-メチルアミノ-2-トリフルオロアセチル  
エチレン、

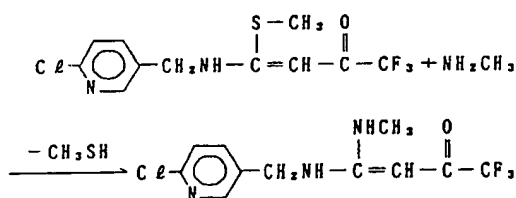
1-メチルアミノ-1-(N-メチル-N-(  
2-クロロ-5-ビリジルメチル)アミノ)-  
2-トリフルオロアセチレン、

1-(2-クロロ-5-ビリジルメチルアミノ)-  
1-メチルアミノ-2-トリフルオロアセチル  
グアニジン及び、

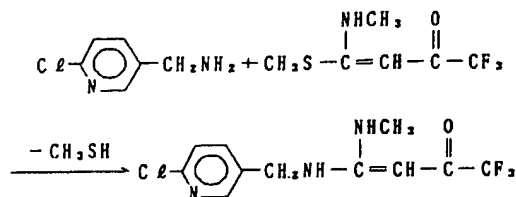
1-(2-クロロ-5-ビリジルメチルアミノ)-  
1-メチルアミノ-2,2-ビス(トリフルオロ  
アセチル)エチレン。

製法a)に於いて、原料として、例えば、1-(  
2-クロロ-5-ビリジルメチルアミノ)-1-  
メチルチオ-2-トリフルオロアセチルエチレ

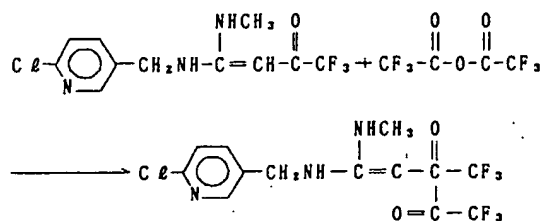
ンとメチルアミンを用いると、下記の反応式で表  
わされる。



製法b)に於いて、原料として、例えば、2-  
クロロ-5-アミノメチルビリジンと1-メチル  
アミノ-1-メチルチオ-2-トリフルオロアセ  
チルエチレンを用いると、下記の反応式で表わ  
される。



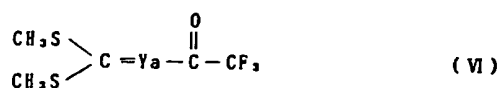
製法c)に於いて、原料として、例えば、1-(  
2-クロロ-5-ビリジルメチルアミノ)-1-  
メチルアミノ-2-トリフルオロアセチルエチレ  
ンと無水トリフルオロ酢酸を用いると、下記の  
反応式で表わされる。



上記製法a)に於いて、原料の式(II)の化合  
物は前記Z、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び Y<sub>a</sub>の定義に基づいた  
ものを意味する。

式(II)に於いて、Z、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、好ま  
しくは、前記の好ましい定義と同義を示す。Yは  
好ましくは、CH又はNを示す。

式(II)の化合物は、下記式(VI)



で表わされる化合物と、前記式 (V) で表わされる化合物とを反応させることにより得ることができる。

式 (VI) の化合物は、特開昭63-150275 号に記載されている公知化合物を一部包含し、該特許公開公報に記載されている方法によって得ることができる。

式 (VI) の化合物で  $\text{Y}_a$  が N を示す場合、

式 (VI) は、新規化合物であり、例えば、2,2,2-トリフルオロアセタミドを、強塩基、例えば水酸化カリウムの存在下、二硫化炭素及びジメチル硫酸等のメチル化剤とを反応させることにより得られる。

製法 b) の原料でありまた、式 (II) の化合物を製造するときの原料である式 (V) の化合物は、前記 Z、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  の定義に基づいたものを意

味し、好ましくは、前記好ましい定義と同義である。

式 (V) で表わされる化合物は、米国特許 4,499,097 号及び日本化学雑誌 83 巻、218 ~ 222 頁、1962 年等に記載される公知の化合物であり、その代表例としては、5-アミノメチル-2-クロロビリジンを例示できる。

製法 b) において、原料の式 (IV) の化合物は前記  $\text{R}^3$  及び  $\text{Y}_a$  の定義に基づいたものを意味し、好ましくは、前記好ましい定義と同義である。

式 (IV) の化合物は、前記式 (VI) で表わされる化合物と、前記式 (V) で表わされる化合物とを反応させることにより得ることができる。

製法 c) に於いて、原料の式 (I b) の化合物は、前記、Z、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  の定義に基づいたものを意味し、好ましくは、前記好ましい定義と同義を示す。

式 (I b) の化合物は、製法 a)、及び製法 b) によって得ることができる。

上記製法 a) の実施に際しては、適当な希釈剤

として、すべての不活性な溶媒を挙げることができる。

斯かる希釈剤の例としては、水；脂肪族、環脂脂肪族および芳香族炭化水素類（場合によっては塩素化されてもよい）例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライド、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ジクロロベンゼン；その他、エーテル類例えば、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジ-iso-プロピルエーテル、ジブチルエーテル、プロピレンオキシド、ジオキサン、テトラヒドロフラン；ケトン類例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチル-iso-プロピルケトン、メチル-iso-ブチルケトン；ニトリル類例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル；アルコール類例えば、メタノール、エタノール、iso-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール；エステル類例えば、酢酸エチル、酢酸アミル

；酸アミド類例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド；スルホン、スルホキシド類例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン；および塩基例えば、ビリジン等をあげることができる。

製法 a) は、実質的に広い温度範囲内において実施することができる。一般には、約 0 ~ 約 150 °C で、好ましくは、約 40 ~ 約 80 °C の間で実施できる。また、諸反応は、常圧の下で行うことが望ましいが、加圧または減圧下で操作することもできる。

製法 a) を実施するに当っては、例えば式 (II) の化合物 1 モルに対し、式 (III) の化合物を 1.0 モル量乃至 3.0 倍モル、溶剤例えばエタノール中で反応させることにより目的化合物を得ることができる。

上記製法 b) の実施に際しては、適当な希釈剤として、すべての不活性な溶媒を挙げることができる。

斯かる希釈剤の例としては、水；脂肪族、環脂

肪族および芳香族炭化水素類（場合によっては塩素化されてもよい）例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、クロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライド、

1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ジクロロベンゼン；その他、エーテル類例えば、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジ-iso-プロピルエーテル、ジブチルエーテル、プロピレンオキシド、ジオキサン、テトラヒドロフラン；ケトン類例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチル-iso-プロピルケトン、メチル-iso-ブチルケトン；ニトリル類例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル；アルコール類例えば、メタノール、エタノール、iso-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール；エステル類例えば、酢酸エチル、酢酸アミル；酸アミド類例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド；スルホン、スルホキシド類例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン；およ

ロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライド、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ジクロロベンゼン；その他、エーテル類例えば、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジ-iso-プロピルエーテル、ジブチルエーテル、プロピレンオキシド、ジオキサン、テトラヒドロフラン；ケトン類例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチル-iso-プロピルケトン、メチル-iso-ブチルケトン；ニトリル類例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル；アルコール類例えば、メタノール、エタノール、iso-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール；エステル類例えば、酢酸エチル、酢酸アミル；酸アミド類例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド；スルホン、スルホキシド類例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン；および塩基例えば、ピリジン等をあげることができる。

製法c)を実施するにあたっては、酸結合剤の存在下で行うことが好ましく、斯かる酸結合剤としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、炭酸

塩基例えば、ピリジン等をあげることができる。

製法b)は、実質的に広い温度範囲内において実施することができる。一般には、約0~約150℃で、好ましくは、約40~約80℃の間で実施できる。また、諸反応は常圧の下で行うことが望ましいが、加圧または減圧下で操作することもできる。

製法b)を実施するに当っては、例えば式(IV)の化合物1モルに対し、式(V)の化合物を1.0モル量乃至1.1倍モル、溶媒例えばエタノール中で反応させることによって目的化合物を得ることができる。

上記製法c)の実施に際しては、適当な希釈剤として、すべての不活性な溶媒を挙げることができる。

斯かる希釈剤の例としては、水；脂肪族、環脂肪族および芳香族炭化水素類（場合によっては塩素化されてもよい）例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、クロ

塩、重炭酸塩およびアルコラート等や、第3級アミン類例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、1,1,4,4-テトラメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリミジン(DMAP)、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン(DABCO)、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデク-7-エン(DBU)を挙げることができる。

製法c)は、実質的に広い温度範囲内において実施することができる。一般には、約0~約120℃で、好ましくは、約15~約80℃の間で実施できる。また、諸反応は常圧の下で行うことが望ましいが、加圧または減圧下で操作することもできる。

製法c)を実施するに当っては、例えば式(Ib)の化合物1モルに対し、無水トリフルオロ酢酸を、1.0モル量乃至3.0倍モル、希釈剤例えば塩化メチレン中、1.0モル量乃至10倍モル量のピリジンの存在下で反応させることによって

目的化合物を得ることができる。

本発明の式(Ⅰ)化合物は、強力な殺虫作用を現わす。従って、それらは、殺虫剤として、使用することができる。そして、本発明の式(Ⅰ)活性化合物は、栽培植物に対し、害害を与えることなく、有害昆虫に対し、的確な防除効果を発揮する。また本発明化合物は広範な種々の害虫、有害な吸液昆虫、かむ昆虫およびその他の植物寄生害虫、貯蔵害虫、衛生害虫等の防除のために使用でき、それらの駆除撲滅のために適用できる。

そのような害虫類の例としては、以下の如き害虫類を例示することができる。昆虫類として、鞘翅目害虫、例えば、

アズキゾウムシ(*Callosobruchus chinensis*)、コクゾウムシ(*Sitophilus zeamais*)、コクヌストモドキ(*Tribolium castaneum*)、オオニジュウヤホシテントウ(*Epilachna vigintioctomaculata*)、トビイロムナボソコメツキ(*Agriotes fuscicollis*)、ヒメコガネ(*Anomala rufocuprea*)、コロラドポテトビートル(*Leptinotarsa decemlineata*)、ジア

イガラムシ(*Pseudococcus comstocki*)、ヤノネカイガラムシ(*Unaspis yanonensis*)、モモアカアブラムシ(*Myzus persicae*)、リンゴアブラムシ(*Aphis pomi*)、ワタアブラムシ(*Aphis gossypii*)、ニセダイコンアブラムシ(*Rhopalosiphum pseudobrassicae*)、ナシグンバイ(*Stephanitis nashi*)、アオカメムシ(*Nezara spp.*)、トコジラミ(*Cimex lectularius*)、オンシツコナジラミ(*Trialeurodes vaporariorum*)、キジラミ(*Psylla spp.*)；

直翅目虫、例えば、

チャバネゴキブリ(*Blattella germanica*)、ワモンゴキブリ(*Periplaneta americana*)、ケラ(*Gryllotalpa africana*)、バッタ(*Locusta migratoria migratorioides*)；

等翅目虫、例えば、

ヤマトシロアリ(*Deucotermes speratus*)、イエシロアリ(*Coptotermes formosanus*)；

双翅目虫、例えば、

イエジネ(*Musca domestica*)、ネックイシマカ

ブロテイカ(*Diabrotica spp.*)、マツノマダラカミキリ(*Monochamus alternatus*)、イネミズゾウムシ(*Lissorhoptrus oryzophilus*)、ヒラタキクイムシ(*Lyctus bruneus*)；

鱗翅目虫、例えば、

マイマイガ(*Lymantria dispar*)、ウメケムシ(*Malacosoma neustria*)、アオムシ(*Pieris rapae*)、ハスモンヨトウ(*Spodoptera litura*)、ヨトウ(*Plutella brassicae*)、ニカメイチュウ(*Chilo suppressalis*)、アワノメイガ(*Pyrausta nubilalis*)、コナマダラメイガ(*Ephestia cautella*)、コカクモンハマキ(*Adoxophyes orana*)、コドリシガ(*Carpocapsa pomonella*)、カブラヤガ(*Agrotis fucosa*)、ハチミツガ(*Galleria mellonella*)、コナガ(*Plutella maculipennis*)、ヘリオティス(*Heliothis virescens*)、ミカンハモグリガ(*Phyllocnistis citrella*)；

半翅目、例えば、

ツマグロヨコバイ(*Nephotettix cincticeps*)、トビイロウンカ(*Nilaparvata lugens*)、クワコナカ

(*Aedes aegypti*)、タネバエ(*Hylemia platura*)、アカイエカ(*Culex pipiens*)、シナハマダラカ(*Anopheles sinensis*)、コガタアカイエカ(*Culex tritaeniorhynchus*)、等を挙げる事ができる。

またダニ類としては例えば、

ニセナミハダニ(*Tetranychus telarius*)、ナミハダニ(*Tetranychus urticae*)、ミカンハダニ(*Panonychus citri*)、ミカンサビダニ(*Aculops pelekassi*)、ホコリダニ(*Tarsonemus spp.*)等を挙げる事ができる。

またセンチュウ類としては例えば、

サツマイモネコブセンチュウ(*Meloidogyne incognita*)、マツノザイセンチュウ(*Bursaphelenchus ligniculus Mamiya et Kiyohara*)、イネシンガレセンチュウ(*Aphelenchoides besseyi*)、ダイズシストセンチュウ(*Heterodera glycines*)、ネグサレセンチュウ(*Pratylenchus spp.*)等を挙げる事ができる。

更に、獣医学の医薬分野においては、本発明の新規化合物を種々の有害な動物寄生虫(内部およ



び外部寄生虫)、例えば、昆虫類およびぜん虫に対して使用して有効である。このような動物寄生虫の例としては、以下の如き害虫を例示することができる。

昆虫類としては例えば、  
ウマバエ(*Gastrophilus* spp.)、サシバエ(*Stomoxys* spp.)、ハジラミ(*Trichodectes* spp.)、サシガメ(*Rhodnius* spp.)、イヌノミ(*Ctenocephalides canis*)等を挙げることができる。

ダニ類としては、例えば、  
カズキダニ(*Ornithodoros* spp.)、マダニ(*Ixodes* spp.)、オウシマダニ(*Boophilus* spp.)等を挙げることができる。

本発明ではこれらすべてを包含する虫類に対する殺虫作用を有する物質として殺虫剤と呼ぶことができる。

本発明の活性化合物は通常の製剤形態にすることができる。そして斯る形態としては、液剤、エマルジョン、懸濁剤、水和剤、粉剤、泡沫剤、ペースト、粒剤、エアゾール、活性化合物浸潤一天

然及び合成物、マイクロカプセル、種子用被覆剤、燃焼装置を備えた製剤(例えば燃焼装置としては、くん蒸及び煙霧カートリッジ、かん並びにコイル)、そしてULV(コールドミスト(cold mist)、ウォームミスト(warm mist))を挙げることができる。

これらの製剤は、公知の方法で製造することができる。斯る方法は、例えば、活性化化合物を、展開剤、即ち、液体希釈剤；液化ガス希釈剤；固体希釈剤又は担体、場合によっては界面活性剤、即ち、乳化剤及び／又は分散剤及び／又は泡沫形成剤を用いて、混合することによって行なわれる。

展開剤として水を用いる場合には、例えば、有機溶媒はまた補助溶媒として使用されることができる。

液体希釈剤又は担体としては、概して、芳香族炭化水素類(例えば、キシレン、トルエン、アルキルナフタレン等)、クロル化芳香族又はクロル化脂肪族炭化水素類(例えば、クロロベンゼン類、塩化エチレン類、塩化メチレン等)、脂肪族炭化

水素類(例えば、シクロヘキサン等、パラフィン類(例えば鉱油留分等))、アルコール類(例えば、ブタノール、グリコール及びそれらのエーテル、エステル等)、ケトン類(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン又はシクロヘキサノン等)、強極性溶媒(例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等)そして水も挙げることができる。

液化ガス希釈剤又は担体は、常温常圧でガスであり、その例としては、例えば、ブタン、プロパン、窒素ガス、二酸化炭素、そしてハロゲン化炭化水素類のようなエアゾール噴射剤を挙げることができる。

固体希釈剤としては、土壌天然鉱物(例えば、カオリン、クレイ、タルク、チョーク、石英、アタパルガイド、モンモリロナイト又は珪藻土等)、土壌合成鉱物(例えば、高分散ケイ酸、アルミナ、ケイ酸塩等)を挙げることができる。

粒剤のための固体担体としては、粉碎且つ分別された岩石(例えば、方解石、大理石、軽石、海

泡石、白雲石等)、無機及び有機物粉の合成粒、そして有機物質(例えば、おがくず、ココヤシの実のから、とうもろこしの穂軸そしてタバコの茎等)の細粒体を挙げることもできる。

乳化剤及び／又は泡沫剤としては、非イオン及び陰イオン乳化剤(例えば、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルコールエーテル(例えば、アルキルアリアルポリグリコールエーテル、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アリアルスルホン酸塩等))、アルブミン加水分解生成物を挙げることができる。

分散剤としては、例えば、リグニンサルファイト廃液、そしてメチルセルロースを包含する。

固着剤も、製剤(粉剤、粒剤、乳剤)に使用することができる。斯る固着剤としては、カルボキシメチルセルロースそして天然及び合成ポリマー(例えば、アラビアゴム、ポリビニルアルコールそしてポリビニルアセテート等)を挙げることができる。

着色剤を使用することもでき、斯る着色剤とし

ては、無機顔料（例えば酸化鉄、酸化チタンそしてブルシアンブルー）、そしてアリザリン染料、アゾ染料又は金属フタロシアニン染料のような有機染料そして更に、鉄、マンガン、ボロン、銅、コバルト、モリブデン、亜鉛のそれらの塩のような微量元素を挙げることができる。

該製剤は、一般には、前記活性成分を0.1～95重量%、好ましくは0.5～90重量%含有することができる。

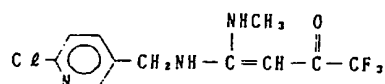
本発明の式(1)活性化合物は、それらの商業上、有用な製剤及び、それらの製剤によって調製された使用形態で、他の活性化合物、例えば、殺虫剤、毒餌、殺菌剤、殺ダニ剤、殺センチュウ剤、殺カビ剤、生長調整剤又は除草剤との混合剤として、存在することもできる。ここで、上記殺虫剤としては、例えば、有機リン剤、カーバメート剤、カーボキシレート系薬剤、クロル化炭化水素系薬剤、微生物より生産される殺虫性物質を挙げる

ことができる。

ではない。

製造例：

#### 実施例 1



1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルチオ-2-トリフルオロアセチルエチレン(2.0 g)、メチルアミン水溶液(30%、2.0 g)、エタノール(50 ml)の混合物を50℃で2～3時間攪拌する。

次に、減圧下エタノールを留去し、残渣をカラムクロマトグラフィー(溶出液：エタノール/クロロホルム)で精製し1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-トリフルオロアセチルエチレン(1.5 g)が得られる。

$$n_D^{20} 1.5543$$

との混合剤としても、存在することができ、斯る製剤及び、使用形態は、商業上有用なものを挙げるができる。該協力剤は、それ自体、活性である必要はなく、活性化合物の作用を増幅する化合物である。

本発明の式(1)活性化合物の商業上有用な使用形態における含有量は、広い範囲内で、変えることができる。

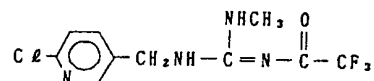
本発明の式(1)活性化合物の使用上の濃度は、例えば、0.0000001～100重量%であって、好ましくは、0.00001～1重量%である。

本発明の式(1)化合物は、使用形態に適合した通常の方法で使用する

ことができる。衛生害虫、貯蔵物に対する害虫に使用される際には活性化合物は、石灰物質上のアルカリに対する良好な安定性はもちろんのこと、木材及び土壌における優れた残効性によって、きわだたされている。

次に実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれのみに限定されるべきもの

#### 実施例 2

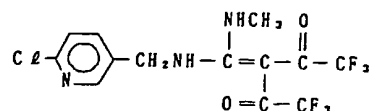


1-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)-2-メチル-3-トリフルオロアセチルイソチオウレア(1.8 g)、メチルアミン水溶液(30%、2.9 g)、エタノール(50 ml)の混合物を50℃で2～3時間攪拌する。

次に、減圧下エタノールを留去し、残渣をカラムクロマトグラフィー(溶出液：エタノール/クロロホルム)で精製し1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチル-3-トリフルオロメチルアセチルグアニジン(1.2 g)が得られる。

$$\text{mp. } 109 \sim 113^\circ\text{C}$$

#### 実施例 3



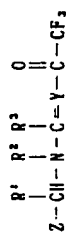
1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)  
-1-メチルアミノ-2-トリフルオロアセチル  
エチレン(1.5g)、無水トリフルオロ酢酸(4.2  
g)及びピリジン(50ml)の混合物を50℃  
で8時間攪拌する。

次に、減圧下でピリジンを留去し、残渣をカラ  
ムクロマトグラフィー(溶出液:エタノール/ク  
ロロホルム)で精製し1-(2-クロロ-5-ピ  
リジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2,2  
-ビス(トリフルオロアセチル)エチレン(0.5  
g)が得られる。

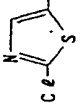
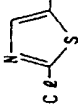
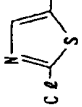
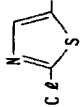
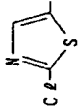
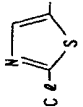
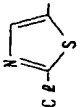
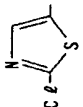
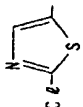
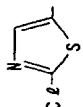
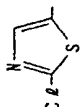
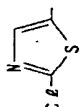
mp. 103.5 ~ 104.5 °C

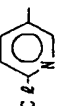
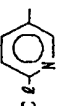
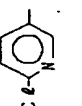
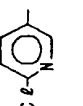
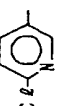
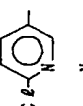
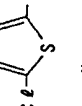
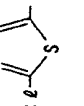
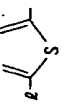
上記製造例と同様の方法で製造することができ  
る化合物を実施例1, 2および3で製造した化合  
物と共に下記第1表に示す。

第1表



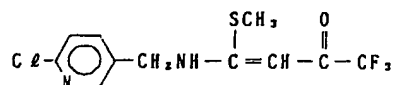
化合物 No.	Z	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Y	mp. 103.5 ~ 104.5 °C
1		H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	CH	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5543
2		H	H	NHCH <sub>3</sub>	CH	
3		H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH	
4		H	CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	CH	
5		CH <sub>3</sub>	H	NHCH <sub>3</sub>	CH	
6		CH <sub>3</sub>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH	
7		H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>		
8		H	H	NHCH <sub>3</sub>		
9		H	CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>		
10		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>		
11		CH <sub>3</sub>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		

化合物 No.	Z	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Y
12		H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	CH
13		H	H	NHCH <sub>3</sub>	CH
14		H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH
15		H	CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	CH
16		CH <sub>3</sub>	H	NHCH <sub>3</sub>	CH
17		CH <sub>3</sub>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH
18		H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{O}-\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$
19		H	H	NHCH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{O}-\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$
20		H	CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{O}-\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$
21		CH <sub>3</sub>	H	NHCH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{O}-\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$
22		CH <sub>3</sub>	H	NHCH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{O}-\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$
23		CH <sub>3</sub>	H	NHCH <sub>3</sub>	N

化合物 No.	Z	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Y
24		H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	mp. 174 ~ 178 °C
25		H	H	NHCH <sub>3</sub>	mp. 158 ~ 161 °C
26		H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
27		H	CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	mp. 139 ~ 141 °C
28		CH <sub>3</sub>	H	NHCH <sub>3</sub>	
29		CH <sub>3</sub>	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
30		H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	
31		H	H	NHCH <sub>3</sub>	
32		H	CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	

中間体の製造：

参考例 1

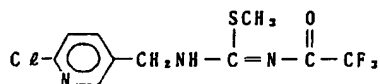


1,1-ビスメチルチオ-4,4,4-トリフルオロ-1-ブテン-3-オン (5.0 g)、2-クロロ-5-アミノメチルピリジン (3.3 g) 及びテトラヒドロフラン (100 ml) の混合物を 50℃ で 3 時間攪拌する。

次に、減圧下でテトラヒドロフランを留去し、1-(2-クロロ-5-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルチオ-2-トリフルオロアセチレン (7.1 g) が得られる。

m.p. 101~105℃

参考例 2



N-トリフルオロメチルカルボニル-S,S-ジ

メチルジチオカーバメート (67.0 g) が得られた。

赤褐色油状

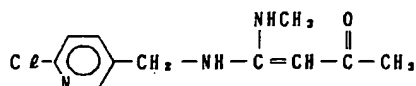
IR (ν C=O, 1660 cm<sup>-1</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, TMS)

2.58 (s, 6H)

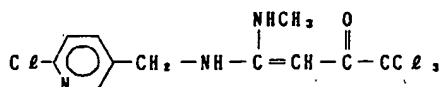
生物試験例：

比較 E-1



(EA-A 302389 に概念上包含される化合物)

比較 E-2



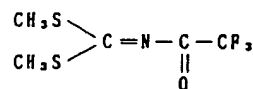
(EP-A 302389 に概念上包含される化合物)

メチルジチオカーバメート (7.6 g)、2-クロロ-5-アミノメチルピリジン (5.0 g) 及びテトラヒドロフラン (100 ml) の混合物を 50℃ で 3 時間攪拌する。

次に、減圧下でテトラヒドロフランを留去し、残渣をカラムクロマトグラフィー (溶出液：エタノール/クロロホルム) で精製し 1-(2-クロロ-5-ピリジルメチル)-2-メチル-3-トリフルオロアセチルイソチオウレア (8.7 g) が得られる。

m.p. 101~105℃

参考例 3



2,2,2-トリフルオロアセタミド (50.0 g)、二硫化炭素 (50.0 g) 及び (300 ml) の混合物に 0~5℃ で水酸化カリウムパウダー (85%、63.0 g) を少しずつ加える。1 時間攪拌後、温度を保ちつつジメチル硫酸 (10.6 g) を滴下

実施例 4 有機リン剤抵抗性ツマグロヨコバイに対する試験

供試薬液の調製

溶剤：キシロール 3 重量部

乳化剤：ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 1 重量部

適当な活性化合物の調合物を作るために活性化化合物 1 重量部を前記量の乳化剤を含有する前記量の溶剤と混合し、その混合物を水で所定濃度まで希釈した。

試験方法：

直径 12 cm のポットに植えた草丈 10 cm 位の稲に、上記のように調製した活性化合物の所定濃度の水希釈液を 1 ポット当り 10 ml 散布した。散布薬液を乾燥後、直径 7 cm、高さ 14 cm の金網をかぶせ、その中に有機リン剤に抵抗性を示す系統のツマグロヨコバイの雌成虫を 30 頭放ち、恒温室に置き 4 日後に死虫数を調べ殺虫率を算出した。その結果を第 2 表に示す。

第 2 表

化合物No	有効成分濃度(ppm)	殺虫率%
2	1000	100
	200	100
	40	100
	8	100
	1.6	100
25	1000	100
	200	100
	40	100
比較E-1	1000	80
	200	0
比較E-2	1000	100
	200	90
	40	20

## 実施例5 ウンカ類に対する試験

## 試験方法:

直径12cmのポットに植えた草丈10cm位の稲  
に、前記実施例4と同様に調製した活性化合物の

所定濃度の水希釈液を1ポット当り10ml散布  
した。散布液を乾燥後、直径7cm、高さ14cm  
の金網をかぶせ、その中に有機リン剤に抵抗性を  
示す系統のトビロウカの雌成虫を30頭放ち、  
恒温室に置き4日後に死虫数を調べ殺虫率を算出  
した。

上記方法と同様にして、セジロウカ、及び有  
機リン剤抵抗性ヒメトビウンカに対する殺虫率を  
算出した。それらの結果を第3表に示す。

第 3 表

化合物No	有効成分濃度 (ppm)	トビロウカ	殺虫率%	セジロウカ	殺虫率%	ヒメトビウンカ
2	1000	100	100	100	100	100
	200	100	100	100	100	100
比較E-1	1000	0	0	0	0	0
比較E-2	1000	90	30	80	80	80
	200	0	0	0	0	0

## 手続補正書 (自 発)

平成 2 年 3 月 29 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示 特願平2-11947号
2. 発明の名称 殺虫性トリフルオロアセチル誘導体
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人

名 称 日本特殊農業製造株式会社

4. 代 理 人  
郵便番号 105  
住 所 東京都港区愛宕1丁目2番2号第9森ビル8階  
電話 東京(434)2951~3

氏 名 (6435) 弁理士 川 原 田 - 穂

5. 補正命令の日付 自 発
6. 補正により増加する発明の数:

7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄
8. 補正の内容 別紙の通り



補正の内容

- (1) 明細書第12頁第12行に「前記式(V)」  
とあるを、「前記式(Ⅲ)」と訂正する。  
(2) 同第36頁下より第4行に「及び(300  
μ)」とあるを「及びジメチルホルムアミド(3  
00 μ)」と訂正する。

以 上

手続補正書

平成 2 年 11 月 20 日

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示 特願平2-11947号  
2. 発明の名称 殺虫性トリフルオロアセチル誘導体  
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人

名 称 日本特殊農薬製造株式会社

4. 代 理 人

郵便番号 105

住 所 東京都港区愛宕1丁目2番2号第9森ビル8階  
電話 東京(434)2951~3

氏 名 (6435) 弁理士 川 原 田 一 穂



5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容 (1) 明細書第34頁の表の化合物No. 25  
の欄の最右欄に「mp. 158 ~161 °C」  
とあるを「mp. 109 ~113 °C」と補正  
する。



以

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**